

# PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C09K 19/02, 19/46, G06K 19/077

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

4. Februar 1999 (04.02.99)

WO 99/05237

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/04546

A1

(22) Internationales Anmeldedatum:

21. Juli 1998 (21.07.98)

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,

NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

197 32 162.3

25. Juli 1997 (25.07.97)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCH-LAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Britningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DÜBAL, Hans-Rolf [DE/DE]; Am Langenstlick 13, D-65343 Eltville (DE). SCHMIDT, Wolfgang [DE/DE]; Leimkaul 14, D-51143 Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: CHIP CARD WITH A BISTABLE LIQUID CRYSTAL DISPLAY

(54) Bezeichnung: CHIPKARTE MIT BISTABILER ANZEIGE

(57) Abstract

The invention relates to a chip card comprising a ferroelectric liquid crystal display. The liquid crystals contain at least one mesogene compound. Such mesogene compounds include a nodal structure comprised of at least two cyclical compounds and one or two side-chains. At least one mesogene compound presents one or more partly fluorinated or perfluorinated side-chains. The inventive chip card is particularly suited to practical application since the display can be connected at voltages ≤15 V, preferably ≤5 V. The chip card is recordable within a broad temperature range and is particularly resistant to daily stresses such as pressure, bending or thermal deformation

#### (57) Zusammenfassung

Eine Chipkarte, enthaltend ein ferroelektrisches Flüssigkristalldisplay mit einem ferroelektrischen Flüssigkristall, wobei der Flüssigkristall eine oder mehrere mesogene Verbindungen enthalt und wobei diese mesogenen Verbindungen eine Kernstruktur aus zwei oder mehr Ringverbindungen und eine oder zwei Seitenketten enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine mesogene Verbindung mindestens eine teil- oder perfluorierte Seitenkette aufweist. Die erfindungsgemäße Chipkarte ist in hohem Maße praxistauglich, da das aufgebrachte Display bei Spannungen ≤15 V, vorzugsweise ≤5 V geschaltet werden kann, in einem breiten Temperaturbereich beschreibbar und robust gegenüber alltagsüblichen Belastungen, wie Druck, Biegung oder thermische Deformation, ist.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL AM AT AU AZ BA BB BE BF BG BJ BR CA CF CG CH CI	Albanien Armenien Osterreich Australien Aserbaidschan Bosnien-Herzegowina Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Beain Brasilien Belaius Kanada Zentralafrikanische Republik Kongo Schweiz Cotte d'Ivoire	GA GB GE GH GN GR HU IE IL IS IT JP KE KG	Spanien Finnland Frankreich Gabun Vereinigtes Königreich Georgien Ghana Guinea Griechenland Ungam Irland Israel Island Italien Japan Kenia	LS LT LU LV MC MD MG MK MI MN MR MN MR MW MX NE NL NO	Lesotho Litaten Litaten Luxemburg Lettland Monaco Republik Moldau Madagaskar Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien Mali Mongolei Mauretanien Malawi Mexiko Niger Ninderlande Norwegen	SI SK SN SZ TD TG TJ TM TR TT UA UG US VN YU ZW	Slowenien Slowakei Senegal Swasiland Tachad Togo Tadachikistan Turkmenistan Türkei Trinidad und Tobago Ukraine Uganda Vereinigte Staaten von Amerika Usbekistan Vietnam Jugoslawien Zimbabwe
BJ BR BY CA CF CG CH	Bezin Brasilien Belarus Kanada Zentralafrikanische Republik Kongo	IB IL IS IT JP KE	Irland Urael Island Italien Japan	MN MR MW MX NE NL	Mali Mongolei Mauretanien Malawi Mexiko Niger Niederlande		

WO 99/05237 PCT/EP98/04546

1

#### Beschreibung

#### Chipkarte mit bistabiler Anzeige

Unter einer Chipkarte versteht man eine Karte, üblicherweise aus Kunststoff und im Kreditkartenformat, versehen mit einem integrierten Schaltkreis, welcher Informationen elektronisch speichern und/oder verarbeiten kann, und Mitteln zur Informationsübertragung zwischen der Karte und einem elektronischen Lese-und/oder Schreibsystem.

Eine Smartcard ist eine Chipkarte, die zusätzlich Mittel zur Überprüfung /Kontrolle des Zugriffs auf die Karte enthält. Beispielsweise kann dieses Mittel ein integrierter Schaltkreis sein, durch den kontrolliert wird, wer die gespeicherten Informationen zu welchem Zweck verwendet. Dadurch kann die Datensicherheit erhöht werden.

15 Chip- bzw. Smartkarten sind, beispielsweise als Telefon- und Kreditkarten "Medicards", "Cashcards" und als Ausweise zur Zugangskontrolle, bereits in vielfältigem Einsatz.

Für die nahe Zukunft erwartet man ein weiteres Vordringen dieser Technologie in Bereiche wie die "elektronische Brieftasche", d.h. Ersatz von Bargeld, Fahrkarten und Pay-TV.

Wünschenswert und bereits vorgeschlagen für Chipkarten ist eine permanent, sichtbare elektronische Anzeige (Display) auf der Karte, die Informationen, beispielsweise über Füllstand, Restbetrag oder Datumsangaben, liefert.

Eine solche Anzeige sollte auch ohne das Anlegen einer elektrischen Spannung lesbar sein, da weder die Dicke noch die Herstellkosten einer Karte den Einbau einer Batterie erlauben. Die Anzeige muß also eine optische Speicherfähigkeit besitzen.

25

20

10

20

25

Aus Gründen der optischen Bistabilität wurden für solche Anwendungen bisher oberflächenstabilisierte-ferroelektrische-Flüssigkristall-Displays (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Displays, SSFLCD) und Bistabil-Nematische-Anzeigen (siehe E. Lüder et al. 1997 International Symposium, Seminar & Exhibition, Society of Information Display, Boston, Massachusetts, Artikel 9.4, SID 97 DIGEST, S. 109-112) sowie oberflächen- oder polymerstabilisierte-cholesterische-Texturen (SSCT oder PSCT) vorgeschlagen.

SSFLCD's sind bereits als Computerdisplays im Einsatz, die Verwendung in Chipkarten erfordert jedoch ein beträchtlich anderes Eigenschaftsprofil, das beispielsweise nach ISO 7816 neben der optischen Speicherfähigkeit Druck- und Stoßfestigkeit, Biegsamkeit, eine niedrige Adressierspannung, Lesbarkeit bei Tageslicht und besonders geringe Dicke und Gewicht umfaßt.

Es besteht daher ein hoher Bedarf an SSFLC-Displays bzw. an ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen (FLC) für solche Displays, die speziell den Anforderungen an Chip- oder Smartcards gewachsen sind.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß FLC-Mischungen, die mesogene Verbindungen mit teil- oder perfluorierten Seitenketten enthalten, in besonderer Weise für die Verwendung in Displays für Chipkarten geeignet sind.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine Chipkarte, enthaltend ein ferroelektrisches Flüssigkristalldisplay mit einem ferroelektrischen Flüssigkristall, wobei der Flüssigkristall eine oder mehrere mesogene Verbindungen enthält und wobei diese mesogenen Verbindungen eine Kernstruktur aus zwei oder mehr Ringverbindungen und eine oder zwei Seitenketten enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine mesogene Verbindung mindestens eine teil- oder perfluorierte Seitenkette aufweist.

Deformation, auf.

5

10

15

20

25

Die erfindungsgemäße Chipkarte ist in hohem Maße praxistauglich, da das aufgebrachte Display bei Spannungen ≤ 15 V, vorzugsweise ≤ 5 V geschaltet werden kann, in einem breiten Temperaturbereich beschreibbar. Überraschenderweise weisen Display und damit Chipkarte eine erhöhte Toleranz gegenüber alltagsüblichen Belastungen, wie Druck, Biegung oder thermische

Weiterhin weist das erfindungsgemäße Display einen hohen Schaltwinkel, eine niedrige Schaltspannung und eine geringe Temperaturabhängigkeit auf. Defektlinien sind unterdrückt. Es entstehen keine "zig-zag"-Deformationen, oder wenn, dann von derart geringe Ausprägung, daß sie nicht ins Gewicht fallen.

Erfindungsgemäß eingesetzte Displays, weisen eine weitgehend aufrechte, d.h. nicht geknickte ("non-chevron") smektische Lagenstruktur und einen hohen effektiven Tiltwinkel von mehr als 15° auf, und damit eine hohe Helligkeit und einen hohen Kontrast. Darüber hinaus können solche Displays vorteilhaft Elektrodenabstände von im allgemeinen 1 bis 3 μm, bevorzugt mindestens 1,5 μm, besonders bevorzugt mindestens 1,8 μm, aufweisen und lassen sich dennoch bei Spannungen von ≤ 5 Volt, in jedem Fall aber ≤ 15 V schalten. Der große Elektrodenabstand ermöglicht eine hohe Ausbeute bei der Fertigung.

Bevorzugt ist die erfindungsgemäße Chipkarte eine Smartcard.

Mesogen bedeutet im Sinne der Erfindung, daß die Verbindung allein oder in Mischung mit anderen mesogenen Verbindungen eine Flüssigkristallphase, vorzugsweise eine ferroelektrische, ausbildet.

Bevorzugt mesogene Verbindungen mit teil- oder perfluorierter Seitenkette sind solche der Formel (I),

$$R(-A^{1}-M^{1})_{a}(-A^{2}-M^{2})_{b}(-A^{3}-M^{3})_{c}-A^{4}-B-R_{f}$$
 (I)

in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R ist

a) Wasserstoff, -F, -Cl, -CF<sub>3</sub>, -OCF<sub>3</sub> oder -CN,

5 b) ein

10

15

- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei
  - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder
  - b2) eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -CH=CH-, -C=C-,
     Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder
  - b3) ein oder mehrere H-Atome durch F, CN und/oder CI ersetzt sein können und/oder
  - b4) die terminale CH<sub>3</sub>-Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racernisch) ersetzt sein kann:

$$R^3$$
  $Q$   $R^4$   $R^5$ 

$$R^{3} \xrightarrow{R^{6} R^{7}}$$

$$R^{3} \xrightarrow{R^{4}}$$

$$R^3$$
  $O$   $R^4$   $R^5$ 

c) B-R,

5

10

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> sind gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei
   b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-

b2)

6

Gruppen durch -O- ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -CH=CH- ersetzt sein können,

c) R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> zusammen auch -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton-oder Valerolacton-System gebunden sind;

R, ist

5

10

15

20

25

30

ein geradkettiger oder verzweigter teil- oder perfluorierter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei

- a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>- oder CF<sub>2</sub>- Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder
- b) eine oder mehrere CH₂- oder CF₂-Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-,
   Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3 Cyclopentylen ersetzt sein können;

B ist

$$\begin{array}{l} -\text{O-, -S-, -(CH_2)_{n+1}-O-, -O-(CH_2)_{n+1}-, -(CH_2)_{n+1}-S-, -S-(CH_2)_{n+1}-, -CO-(CH_2)_n-, \\ -\text{CO-O-(CH}_2)_n-, -\text{O-CO-(CH}_2)_n-, -\text{CO-S-(CH}_2)_n-, -\text{S-CO-(CH}_2)_n-, -\text{CS-O-(CH}_2)_n-, \\ -\text{O-CS-(CH}_2)_n-, -\text{SO}_2-(CH_2)_n-, -\text{OSO}_2-(CH_2)_n-, -\text{CH=CH-, -C=C-, -(CH}_2)_{n+1}-, \\ -\text{CH=N-, -N(C}_kH_{2k+1})-, -\text{(CH}_2)_n-\text{N(C}_kH_{2k+1})-\text{CO-, -(CH}_2)_n-\text{N(C}_kH_{2k+1})-\text{SO}_2-, \\ -\text{O-[(CH}_2)_{m+1}-\text{O]}_{\Gamma}(\text{CH}_2)_{n-1}, -\text{[(CH}_2)_{m+1}-\text{O]}_{\Gamma}(\text{CH}_2)_n- \text{ oder eine Einfachbindung;} \end{array}$$

m, n sind gleich oder verschieden unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 15, k ist eine ganze Zahl von 0 bis 4 und l ist eine ganze Zahl von 1 bis 6, mit der Maßgabe, daß  $m+n \le 15$  ist;

M¹, M², M³ sind gleich oder verschieden

-CO-O-, -O-CO-, -CO-S-, -S-CO-, -CS-O-, -O-CS-, -CS-S-, -S-CS-, -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-S-, -S-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -C
$$\equiv$$
C-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-O-, -O-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH=N- oder eine Einfachbindung;

WO 99/05237 PCT/EP98/04546

7

#### A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup> sind gleich oder verschieden

5

10

15

20

25

30

1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, CI, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OCH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub> und/oder CN ersetzt sein können, 1,3-Phenylen, wobei eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können. Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F. Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, 1.4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH, und/oder F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-Dithian-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Naphthalin-2,6-diyl, Naphtalin-1,4-diyl oder Naphtalin-1,5-diyl, wobei jeweils ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Phenanthren-2,7-diyl oder 9,10-Dihydrophenanthren-2,7-diyl, wobei jeweils ein, zwei oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Indan-2,5-diyl, Indan-1-on-2,5-diyl, Benzothiazol-2,6-diyl, Benzothiazol-2,5-diyl, Benzoxazol-2,6-diyl, Benzoxazol-2,5-diyl, Benzofuran-2,5-diyl, Benzofuran-2,6-diyl, 2,3-Dihydrobenzofuran-2,5-diyl, Piperazin-1,4diyl, Piperazin-2,5-diyl, 1-Alkyl-1-silacyclohexylen-1,4-diyl oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl;

a, b, c sind null oder eins,

mit der Maßgabe, daß die Verbindung der Formel (I) nicht mehr als vier fünf- oder mehrgliedrige Ringsysteme enthalten darf.

10

15

20

25

Bevorzugt haben die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen: R ist bevorzugt gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff, -F, -OCF<sub>3</sub>, oder -CN,
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 18 C-Atomen, wobei
  - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-ersetzt sein können und/oder
  - b2) eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein kann und/oder
  - b3) ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder
  - b4) die terminale CH<sub>3</sub>-Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:

$$R^3$$

$$R^4$$
  $R^5$   $O$   $O$   $R^3$ 



R ist besonders bevorzugt gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff.
- ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei
  - b1) eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>Gruppen durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ersetzt sein können und/oder
  - b2) eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein kann und/oder

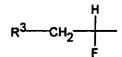
WO 99/05237 PCT/EP98/04546

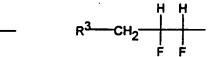
9

b3) ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder

b4) die terminale CH<sub>3</sub>-Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:







5

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> sind bevorzugt gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff,
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 14 C-Atomen, wobei
  - b1) eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O- ersetzt sein können und/oder
  - b2) eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -CH=CH- ersetzt sein kann,
- c) R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> zusammen auch -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton-oder Valerolacton-System gebunden sind.

15

20

10

R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁵ sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff,
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 14 C-Atomen, wobei
   b1) eine nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -O- ersetzt sein kann,
- c) R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> zusammen auch -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton-oder Valerolacton-System gebunden sind.

#### 25 R<sub>1</sub> ist bevorzugt

ein geradkettiger teil- oder perfluorierter Alkylrest mit 2 bis 18 C-Atomen, wobei

a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>- oder CF<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-O- oder -O-CO- ersetzt sein können und/oder

b) eine CH₂- oder CF₂-Gruppe durch -CH=CH-, -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, *trans*-1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein kann.

## Rf ist besonders bevorzugt

ein geradkettiger perfluorierter Alkylrest mit 4 bis 16 C-Atomen, wobei

a) eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CF<sub>2</sub>-Gruppen durch -O- ersetzt sein können.

## B ist bevorzugt

5

20

10 -O-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n+1</sub>-O-, -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n+1</sub>-, -CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, -O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, -CH=CH-, -C=C-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n+1</sub>-, -O-[(CH<sub>2</sub>)<sub>m+1</sub>-O]<sub>I</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, -[(CH<sub>2</sub>)<sub>m+1</sub>-O]<sub>I</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- oder eine Einfachbindung.

## B ist besonders bevorzugt

15 -O-, -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, -CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>-, -O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, -O-[(CH<sub>2</sub>)<sub>m+1</sub>-O]<sub>1</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- oder eine Einfachbindung.

M¹, M², M³ sind bevorzugt gleich oder verschieden
-CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH=CH-, -C=C-, -CH₂-CH₂-CO-O-,
-O-CO-CH₂-CH₂- oder eine Einfachbindung.

M¹, M², M³ sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden
-CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂- oder eine Einfachbindung.

A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup> sind bevorzugt gleich oder verschieden
1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl, CH<sub>3</sub> und/oder CN
ersetzt sein können, 1,3-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei HAtome durch F und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein
oder zwei H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können, trans-1,4Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder F ersetzt

10

15

20

sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atom durch F ersetzt sein können, Naphthalin-2,6-diyl, wobei jeweils ein oder zwei H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Phenanthren-2,7-diyl oder 9,10-Dihydrophenanthren-2,7-diyl, wobei jeweils ein, zwei oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Indan-2,5-diyl, Benzothiazol-2,6-diyl oder Benzothiazol-2,5-diyl.

A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup> sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, 1,3-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F ersetzt sein kann, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, Thiophen-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, wobei eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Phenanthren-2,7-diyl oder 9,10-Dihydrophenanthren-2,7-diyl, wobei jeweils ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können oder Indan-2,5-diyl.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind solche der Formeln (I-1) bis (I-64):

$$R \xrightarrow{N} OCH_2R_1$$
 (I-1)

$$R_1H_2CO$$
  $R_1$   $R_2$   $R_3$   $R_4$   $R_4$   $R_5$   $R_5$ 

$$R_r$$
OC-O $\stackrel{N}{\longrightarrow}$ R (I-4)

$$R \longrightarrow OCH_2R_f$$
 (I-5)

$$R - \bigvee_{N} - O - CO - R_{f}$$
 (I-7)

$$R_r$$
OC-O $\longrightarrow$ R (I-8)

$$R_1H_2CO$$
 (I-10)

$$R \longrightarrow O \longrightarrow O-CO-R_f$$
 (I-11)

$$R_{\Gamma}OC-O$$
 $\longrightarrow$ 
 $R$ 
 $(I-12)$ 

$$R \xrightarrow{O} O \xrightarrow{O} OCH_2R_f$$
 (I-13)

$$R_{i}H_{2}CO - \bigvee_{N=0}^{O} - \bigcap_{N=0}^{O} R$$
 (I-14)

$$R \longrightarrow O \longrightarrow O-CO-R_f$$
 (I-15)

$$R_{r} \circ C \cdot O \longrightarrow Q \qquad \qquad (I-16)$$

$$R \xrightarrow{X} O \longrightarrow OCH_2R_f$$
 (I-17)

$$R_1H_2CO$$
 $R_2H_2CO$ 
 $R_1H_2CO$ 
 $R_2H_2CO$ 
 $R_1H_2CO$ 
 $R_2H_2CO$ 
 $R_2H_2CO$ 
 $R_2H_2CO$ 
 $R_2H_2CO$ 

$$R \longrightarrow O \longrightarrow OCH_2R_f$$
 (I-19)

$$R_1H_2CO$$

(I-20)

$$R \longrightarrow \begin{array}{c} X \\ O \\ O \longrightarrow \\ O - CO - R_f \end{array}$$
 (I-21)

$$R_{r}$$
OC-O- $\left(\begin{array}{c}X\\\\\\\\\\\\\\\end{array}\right)$ R (I-22)

$$R \xrightarrow{O \quad X} O \xrightarrow{O \quad X} O \xrightarrow{O \quad CH_2R_f} O (I-25)$$

$$R_1H_2CO$$
  $\longrightarrow$   $R$  (I-26)

$$R - \bigcirc X$$

$$O - \bigcirc X$$

$$O - \bigcirc CH_2R_f$$
(I-27)

$$R_1H_2CO$$
  $\longrightarrow$   $Q$   $\longrightarrow$ 

$$R \longrightarrow O X$$
 (I-29)

$$R_{r}$$
OC-O $\xrightarrow{O}$  $X$  (I-30)

$$R \longrightarrow O \longrightarrow X$$

$$O \longrightarrow O - CO - R_f$$
(I-31)

$$R_{\Gamma}OC-O$$
  $X$  (I-32)

$$R \xrightarrow{O} COOR_f$$
 (I-33)

$$R \xrightarrow{O} O \xrightarrow{COOR_f} (I-34)$$

$$R \longrightarrow O X$$

$$COOR_f$$
(I-35)

$$R \xrightarrow{O} X$$

$$COOR_f$$
(I-36)

$$R \longrightarrow O \longrightarrow COOR_f$$
 (I-37)

$$R \xrightarrow{X} O COOR_f$$
 (I-39)

$$R_1H_2CO$$
 (I-41)

$$R_{i}H_{2}CO \xrightarrow{X} O$$

$$O \xrightarrow{R} R$$

$$(I-43)$$

$$R_{r}$$
OC-O- $R$  (I-44)

$$R \xrightarrow{O} O \xrightarrow{O \cap CH_2R_f} O (I-45)$$

$$R \xrightarrow{X} O O \longrightarrow OCH_2R_f$$
 (I-47)

$$R \longrightarrow 0$$
 $O-CO-R_f$ 
(I-48)

$$R \xrightarrow{X} O \longrightarrow O \longrightarrow O CH_2R_f \qquad (I-50)$$

$$R - \bigvee_{O} O - \bigvee_{O} O - \bigvee_{O} O + OCH_2R_f$$
 (I-52)

$$R = OCH_2R_f \qquad (I-56)$$

$$R_{II}$$
 O OCH<sub>2</sub>R<sub>f</sub> (I-57)

$$R \xrightarrow{O} O \xrightarrow{O} OCH_2R_f$$
 (I-61)

$$R \longrightarrow O$$
  $OCH_2R_f$  (I-62)

$$R \longrightarrow O$$
  $OCH_2R_f$  (I-64)

wobei X gleich F, Cl oder CN ist und R,  $R_{\rm f}$  die für die Formel (I) angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

Die erfindungsgemäß verwendeten FLC-Mischungen bestehen aus mindestens 2, vorzugsweise 3 bis 30 besonders bevorzugt 4 bis 20 Komponenten.

Davon sind im allgemeinen mindestens 2, vorzugsweise 3 bis 25, besonders bevorzugt 4 bis 20 Verbindungen der Formel (I).

5

Die Mischungen enthalten im allgemeinen mindestens 5, vorzugsweise mindestens 20, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% an einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I).

10

Die Arbeitsphase ist eine chiral getiltete Phase, vorzugsweise die  $S_c$ -Phase. Vorzugsweise enthalten die Mischungen eine nicht optisch aktive Basismischung, vorzugsweise in einem Anteil von > 50 %, und eine oder mehrere optisch aktive Verbindungen (Dotierstoffe), die selbst flüssigkristallin sein können, aber nicht flüssigkristallin sein müssen.

15

Die Spontanpolarisation der Mischung liegt im Bereich von 0,1 bis 100 nCcm<sup>-2</sup>, vorzugsweise 3 bis 60 nCcm<sup>-2</sup>, besonders bevorzugt 5 bis 40 nCcm<sup>-2</sup>.

20

Vorzugsweise beträgt im Bereich der Gebrauchstemperatur, der "layer leaning" Winkel, d.h. der Winkel zwischen smektischer Schichtennormale und der inneren Glas- bzw. Kunststoffoberfläche der Trägerplatten weniger als die Hälfte des Tiltwinkels der ferroelektrischen Flüssigkristallphase.

25

Der sogenannte "layer leaning" Winkel ist ein Maß für das Auftreten einer "chevron", d.h. geknickten Lagenstruktur. Er wird definiert als der Winkel zwischen der smektischen Schichtennormale und der inneren Substratoberfläche der Trägerplatten des Displays. Bei einem "layer leaning" Winkel von 0°C liegt eine "bookshelf" Anordnung vor, die eine sehr hohe Helligkeit und einen sehr hohen Kontrast ermöglicht. Darüber hinaus entstehen keine störenden "zig-zag" Defektlinien in der Flüssigkristallschicht. Je kleiner der "layer leaning" Winkel in der

30

hier gebrauchten Definition, desto mehr stehen die smektischen Lagen senkrecht zur Trägerplatte und desto geringer ist die Ausbildung eines "chevrons". Ist der "layer leaning" Winkel jedoch gleich dem Tiltwinkel der smektischen Phase, so bildet sich ein Knick, also ein "chevron" maximaler Ausprägung bei minimaler Helligkeit und maximaler Störung durch "zig-zag" Defektlinien aus.

Vorzugsweise bestehen die Mischungen aus Verbindungen der Formel (I). Weitere Komponenten sind vorzugsweise mesogene, insbesondere smektogene und/oder netamogene Verbindungen, besonders bevorzugt mit thermodynamisch stabilen smektischen und/oder nematischen und/oder cholesterischen Phasen.

Ganz besonders bevorzugt als solche weiteren Komponenten sind Verbindungen der Formel (II)

$$R^{1}(-A^{5}-M^{4})_{d}(-A^{6}-M^{5})_{e}(-A^{7}-M^{6})_{o}-A^{8}-R^{2}$$
 (II)

in der

5

10

15

20

25

30

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gleich oder verschieden unabhängig voneinander die gleichen Bedeutungen und Bevorzugungen wie R in Formel (I) haben, mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> Wasserstoff, -F, -CI, -CF<sub>3</sub>, -OCF<sub>3</sub> oder -CN sein kann, und

M<sup>4</sup>, M<sup>5</sup>, M<sup>6</sup>, A<sup>5</sup>, A<sup>6</sup>, A<sup>7</sup>, A<sup>8</sup>, d, e, g gleich oder verschieden unabhängig voneinander die gleichen Bedeutungen und Bevorzugungen wie respektive M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>, M<sup>3</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>, a, b, c in Formel (I) haben.

Dazu gehören z. B.:

- Derivate des Phenylpyrimidins, wie beispielsweise in WO 86/06401,
   US-4 874 542 beschrieben,
- metasubstituierte Sechsringaromaten, wie beispielsweise in EP-A 0 578 054 beschrieben,

- Siliziumverbindungen, wie beispielsweise in EP-A 0 355 008 beschrieben,
- mesogene Verbindungen mit nur einer Seitenkette, wie beispielsweise in EP-A 0 541 081 beschrieben,
- Hydrochinonderivate, wie beispielsweise in EP-A 0 603 786 beschrieben,
- Phenylbenzoate und Biphenylbenzoate, wie beispielsweise bei P. Keller, Ferroelectrics 1984, 58, 3; Liq. Cryst. 1987, 2, 63; Liq. Cryst. 1989, 5, 153 und J. W. Goodby et al., Liquid Crystals and Ordered Fluids, Bd. 4, New York 1984 beschrieben.
  - Thiadiazole, wie beispielsweise in EP-A 0 309 514 beschrieben,
- Biphenyle wie beispielsweise in EP-A-0 207 712 oder Adv. Liq. Cryst. Res. Appl. (Ed. Bata, L.) 3 (1980) beschrieben,
  - Phenylpyridine wie beispielsweise in Ferroelectrics 1996, 180, 269 oder Liq. Cryst. 1993, 14, 1169 beschrieben,
  - Benzanilide wie beispielsweise in Liq. Cryst. 1987, 2, 757 oder Ferroelectrics 1984, 58, 81 beschrieben,
    - Terphenyle, wie beispielsweise in Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991, 195, 221; WO 89/02425 oder Ferroelectrics 1991, 114, 207 beschrieben,
    - 4-Cyanocyclohexyle wie beispielsweise in Freiburger Arbeitstagung
       Fluessigkristalle 1986, 16, V8 beschrieben,
- 5-Alkylthiophencarbonsäureester wie beispielsweise in Butcher, J.L.,
   Dissertation, Nottingham 1991 beschrieben und
  - 1,2-Diphenylethane wie beispielsweise in Liq. Cryst. 1991, 9, 253 beschrieben,
- 25 Als chirale, nicht racemische Dotierstoffe beispielsweise:

30

- optisch aktive Phenylbenzoate, wie beispielsweise bei P. Keller,
   Ferroelectrics 1984, 58, 3 und J. W. Goodby et al., Liquid Crystals and
   Ordered Fluids, Bd. 4, New York 1984 beschrieben,
- optisch aktive Oxiranether, wie beispielsweise in EP-A 0 263 437 und
   WO-A 93/13093 beschrieben,

- optisch aktive Oxiranester, wie beispielsweise in EP-A 0 292 954 beschrieben,
- optisch aktive Dioxolanether, wie beispielsweise in EP-A 0 351 746 beschrieben,
- optisch aktive Dioxolanester, wie beispielsweise in EP-A 0 361 272 beschrieben,
  - optisch aktive Tetrahydrofuran-2-carbonsäureester, wie beispielsweise in EP-A 0 355 561 beschrieben.
  - optisch aktive 2-Fluoralkylether, wie beispielsweise in EP-A 0 237 007, EP-A-0 428 720 und US-5,051,506 beschrieben und
  - optisch aktive  $\alpha$ -Halogencarbonsäureester, wie beispielsweise in US 4,855,429 beschrieben.

Besonders bevorzugte weitere Komponenten der Formel (I) sind solche der Gruppen A bis M:

A. Phenylpyrimidinderivate der Formel (III),

$$R^1-A^1-A^2-R^2$$
 (III)

20 worin

10

15

R¹ und R² jeweils Alkyl mit 1-15 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -CO-O-, -CO-S-, S-CO-, -CHHalogen, -CHCN- und/oder -CH=CH-ersetzt sein können.

25 A¹ 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder eine Einfachbindung, und A²

$$- \bigvee_{N} - \bigvee_$$

oder

und

5

10

15

20

25

Z -O-CO-, -CO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>- oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- bedeutet.

B. Verbindungen mit nur einer Seitenkette der Formel (IV).

 $R^{1}(-A^{1})_{a}(-M^{1})_{b}(-A^{2})_{c}(-M^{2})_{d}(-A^{3})_{e}(-M^{3})_{f}(-A^{4})-H$  (IV)

worin bedeuten:

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>- Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-O-oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können,

A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup> gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl oder Naphthalin-2,6-diyl.

M¹, M², M³ gleich oder verschieden

a, b, c, d, e, f null oder eins,

unter der Bedingung, daß die Summe aus a + c + e 0, 1, 2 oder 3 ist.

C. Metasubstituierte Verbindungen der Formel (V),

10

15

20

25

25

$$R^{1}(-A^{1})_{a}(-M^{1})_{b}(-A^{2})_{c}(-M^{2})_{d}(-A^{3})_{e}(-M^{3})_{f}$$
 $X_{4}=X_{3}$ 

worin bedeuten:

## R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gleich oder verschieden

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können,

### A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH<sub>3</sub> ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, und A¹ auch

M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>, M<sup>3</sup> gleich oder verschieden

CH oder N, wobei die Zahl der N-Atome in einem Sechsring 0,1 oder 2 beträgt,

a, b, c, d, e, f null oder eins,

unter der Bedingung, daß die Summe aus a + c + e 0, 1, 2 oder 3 ist.

D. Siliziumverbindungen der Formel (VI),

$$R^{1}(-A^{1})_{i}(-M^{1})_{k}(-A^{2})_{i}(-M^{2})_{m}(-A^{3})_{n}-R^{2}$$
 (VI)

worin bedeuten:

5

10

15

20

25

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C- Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können,

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß eine nicht an Sauerstoff gebundene CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt ist,

A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können oder (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

 $M^1$ ,  $M^2$  gleich oder verschieden -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-, i, k, l, m, n null oder 1, mit der Maßgabe, daß i + I + n gleich 2 oder 3 ist.

E. Hydrochinonderivate der Formel (VII).

$$R^{1}-A^{1}-CO-O$$
 $-O-CO-A^{2}-R^{2}$ 
(VII)

worin bedeuten:

10

15

20

25

27

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gleich oder verschieden

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bzw. 3 bis 16, vorzugsweise 1 bzw. 3 bis 10 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, vorzugsweise -O-, -O-CO-, -CO-O- ersetzt sein können,

R<sup>3</sup> -CH<sub>3</sub>, -CF<sub>3</sub> oder -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, vorzugsweise -CH<sub>3</sub> oder -CF<sub>3</sub>,

A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen, vorzugsweise 1,4-Phenylen.

F. Pyridylpyrimidine der Formel (VIII),

$$R^{1} \xrightarrow{A-B} C=D - R^{2}$$
(VIII)

worin bedeuten:

A gleich N und B gleich CH oder A gleich CH und B gleich N, C gleich N und D gleich CH oder C gleich CH und D gleich N, wobei eine oder zwei CH-Gruppen durch CF-Gruppen ersezt sein können,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gleich oder verschieden,

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können.

G. Phenylbenzoate der Formel (IX),

$$R^{1}(-A)_{a}(-M^{1})_{b}(-A)_{c}(-M^{2})_{d}(-A)_{e}-R^{2}$$
 (IX)

wobei bedeuten:

15

20

25

28

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gleich oder verschieden

ein geradkettiger Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können,

A gleich 1,4-Phenylen,

M1, M2 gleich oder verschieden -CO-O-, -O-CO-,

a, b, c, d, e null oder eins,

unter der Bedingung, daß a + c + e = 2 oder 3 und b + d = 1 oder 2 ist.

10 H. Optisch aktive Phenylbenzoate der Formel (X),

$$R^{1}(-A)_{a}(-M^{1})_{b}(-A)_{c}(-M^{2})_{d}(-A)_{e}-R^{2}$$
 (X)

wobei bedeuten:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gleich oder verschieden

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können, und worin wenigstens einer der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> eine verzweigte, optisch aktive Alkylgruppe ist,

A gleich 1,4-Phenylen,

M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup> gleich oder verschieden

-CO-O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung,

a, b, c, d, e null oder eins.

unter der Bedingung, daß a + c + e = 2 oder 3 und b + d = 1 oder 2 ist.

I. Optisch aktive Oxiranether der Formel (XI),

$$R^{1}(-A^{1})_{a}(-M^{1})_{b}(-A^{2})_{c}(-M^{2})_{d}(-A^{3})_{e} - O$$

$$R^{2} R^{3}$$
(XI)

5

10

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- \* ein chirales Zentrum
- ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können, oder die nachfolgende, optisch aktive Gruppe,

15

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> gleich oder verschieden

Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,

- P -CH<sub>2</sub>- oder -CO-,
- A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> sind gleich oder verschieden

20

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome jeweils durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH<sub>3</sub> ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

25

10

15

20

25

30

M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup> gleich oder verschieden

-CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-,

a, b, c, d, e null oder eins.

Die asymmetrischen C-Atome des Oxiranrings oder der Oxiranringe können gleich oder verschieden R oder S konfiguriert sein.

J. Optisch aktive Oxiranester der Formel (XII),

$$R^{1}(-A^{1})_{a}(-M^{1})_{b}(-A^{2})_{c}(-M^{2})_{d}(-A^{3})_{e} - O \xrightarrow{R^{2}} R^{3}$$

(XII)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- \* ein chirales Zentrum
- ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können,
- R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> gleich oder verschieden

Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,

A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome jeweils durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH<sub>3</sub> ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

M¹, M² gleich oder verschieden

10

15

20

25

a, b, c, d, e null oder eins.

Die asymmetrischen C-Atome des Oxiranrings können gleich oder verschieden R oder S konfiguriert sein.

K. Optisch aktive Dioxolanether der Formel (XIII),

$$R^{1}(-A^{1})_{a}(-M^{1})_{b}(-A^{2})_{c}(-M^{2})_{d}(-A^{3})_{e} - O R^{2}$$

(XIII)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- ein chirales Zentrum
- ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können,
- R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> gleich oder verschieden

Wasserstoff, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 bzw. 3 bis 10 C-Atomen oder ein Alkenylrest mit 2 bis 16 C-Atomen, wobei R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen auch -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- sein können,

A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH<sub>3</sub> ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup> gleich oder verschieden

a, b, c, d, e null oder eins.

10

15

20

25

Asymmetrische C-Atome des Dioxolanrings können, gleich oder verschieden, R oder S konfiguriert sein.

Optisch aktive Dioxolanester der Formel (XIV). L.

(XIV)

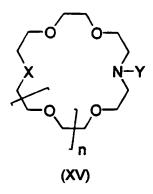
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- ein chirales Zentrum
- R1 ein geradkettiger oder verzweigter Alkyrest mit 1 bis 16 bzw. 3 bis 16 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub> Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO- oder -CO-O- ersetzt sein können.
- R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 10 bzw. 2 bis 10 C-Atomen, wobei R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen auch -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- sein können,
- A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> sind gleich oder verschieden
  - 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH<sub>3</sub> ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,
- M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup> gleich oder verschieden

a, b, c, d, e null oder eins.

Asymmetrische C-Atome des Dioxolanrings können, gleich oder verschieden. R oder S konfiguriert sein.

M. Makrocyclische Verbindungen der Formel (XV),



mit

n:0,1

5

10

25

Y: -CO-(t-Butyl), -CO-(Adamantyl), -CO-Alkyl

X:-O-,-N(Y)-.

Die Herstellung der Flüssigkristallkomponenten der Formel (I) bis (XV) erfolgt nach an sich bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie sie beispielsweise in Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart oder auch den zitierten Schriften beschrieben werden.

Insbesondere wird die Herstellung von Verbindungen der Formel (I) z.B.

beschrieben in E. P. Janulis et al., Ferroelectrics 1988, 85, 375-384; H. T. Nguyen et al., Liq. Cryst. 1991, 10, 389; S. Misaki et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981, 66, 123-132; L. M. Yagupolski et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980, 56 (Letters), 209-215; A. V. Ivashchenko et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981, 67, 235-240; H. Liu, H. Nohira, Liq. Cryst. 1996, 20, 581-586; ibid. 1997, 22, 217-222; EP-A-0 255 236; WO-A 91/00897; WO-A 93/22396; WO-A 96/15092.

Die Herstellung der Mischung kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen.

Das erfindungsgemäß verwendete ferroelektrische Flüssigkristall (FLC)-Display enthält zwei Trägerplatten, diese können aus Glas oder, wegen der Biegbarkeit

10

15

20

25

vorzugsweise, Kunststoff bestehen oder auch jeweils eine aus Glas, die andere aus Kunststoff. Als Kunststoffe eignen sich, beispielsweise bekannte Kunststoffe wie Polyarylate, Polyethersulfone, Cycloolefin-Copolymere, Polyetherimide, Polycarbonat, Polystyrol, Polyester, Polymethylmetacrylate, sowie deren Copolymere oder Blends. Die Innenseiten dieser Trägerplatten sind mit leitfähigen transparenten Schichten, sowie Orientierungsschichten und möglicherweise weitereren Hilfsschichten, wie Isolationsschichten, versehen.

Die Orientierungsschicht(en) sind üblicherweise Filme aus geriebenen organischen Polymeren, z.B. Polyimiden, wie 6,6-Nylon oder schräg aufgedampftem Siliziumoxid.

Entscheidend für die elektro-optischen Eigenschaften und Speichereigenschaften des Displays ist die ca. 1-3 µm dicke FLC-Schicht, deren Schichtdicke, vorzugsweise durch Abstandshalter festgelegt wird. Diese Abstandshalter können eingemischte Teilchen, wie Kugeln, oder auch strukturierte Säulen im Displayinneren sein.

Die gesamte, üblicherweise mit einem Kleberahmen verschlossene Zelle kann elektrisch, beispielsweise durch Löten, Bonden, Pressen o.ä. kontaktiert werden. Das Display wird mit einer Spannung oder Spannungsimpulsen durch eine geeignete elektronische Schaltung angesteuert. Die Ansteuerung erfolgt im allgemeinen direkt oder als Multiplex-Ansteuerung (siehe z.B. Jean Dijon in Liquid Crystals, Application and Uses (Ed. B. Bahadur) Vol. 1, 1990, Chapter 13, pp. 305-360) oder T. Harada, M. Taguchi, K. Iwasa, M. Kai SID 85 Digest, 131 (1985).

Der elektro-optische Effekt, der auf der Doppelbrechung des FLC Materials oder auf der anisotropen Absorption eines eingemischten dichroitischen Farbstoffs beruht, wird zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren (Polarisationsfolien) sichtbar.

Die Herstellung des FLC-Displays für die erfindungsgemäße Chipkarte kann somit nach grundsätzlich bekannten Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise bei E. Lüder et al., 1997 International Sympossium, Seminar & Exhibition, Society of Information Display, Boston, Massachusetts, Artikel 9.4, SID 97 DIGEST, S. 109-112, beschrieben sind.

Zur Herstellung einer Chipkarte wird das FLC-Display auf oder in eine mit einem oder mehreren elektronischen Mikrochips versehenen Kunststoffkarte eingebettet bzw. aufgebracht.

10

20

30

5

Die Mikrochips enthalten die Programm- und/oder Speicherfunktionen, welche die gewünschte Funktion der Chipkarte gewährleisten. Solche Chips und ihre Herstellung sind dem Fachmann bekannt.

Die Karte besteht im allgemeinen aus Kunststoff, vorzugsweise aus Polyvinylchlorid (PVC), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren (ABS) oder Biopol® (ein biologisch abbaubares Polymer aus nachwachsenden Rohstoffen, Monsanto, USA).

Sie enthält zudem Mittel für einen Datenaustausch mit einem externen Schreibund/oder Lesesystem, beispielsweise elektrisch leitende Kontakte oder eine "Antenne" in Form von Flachspulen.

Die verwendeten Kunststoffkarten sind bekannt und größtenteils kommerziell erhältlich (z.B. Gemplus, http://www.gemplus.fr).

- 25 Übliche technische Spezifikationen für erfindungsgemäße Chip- oder Smartkarten finden sich beispielsweise in:
  - ICC-Card Specification for Payment Systems, Fassung 3 (1996), und der darin zitierten Literatur, insbesondere:
  - Europay, MasterCard, and Visa (EMV): June 30, 1996

15

Integrated Circuit Card Application Specification for Payment Systems

- ISO/IEC 7813:1990

Identification cards - Financial transaction cards

- ISO 7816:1987

Identification cards - Integrated circuit(s) cards with contacts

- Part 1: Physical characteristics

- ISO 7816-2:1988

Identification cards - Integrated circuit(s) cards with contacts

- Part 2: Dimensions and location of contacts

10 - ISO/IEC 7816-3:1989

Identification cards - Integrated circuit(s) cards with contacts

- Part 3: Electronic signals and transmission protocols

- ISO/IEC 7816-3:1992

Identification cards - Integrated circuit(s) cards with contacts

- Part 3, Amendment 1: Protocol type T=1, asynchronous half duplex block transmission protocol

- ISO/IEC 7816-3:1994

Identification cards - Integrated circuit(s) cards with contacts

- Part 3, Amendment 2: Protocol type selection (Draft International Standard)

20 - ISO/IEC 7816-4:1995

Identification cards - Integrated circuit(s) cards with contacts

- Part 4, Inter-industry commands for interchange

ISO/IEC 7816-5:1994

Identification cards - Integrated circuit(s) cards with contacts

- Part 5: Numbering system and registration procedure for application identifiers

- ISO/IEC 7816-6:1995

Identification cards - Integrated circuit(s) cards with contacts

- Part 6: Inter-industry data elements (Draft International Standard).

Die erfindungsgemäße Chipkarte eignet sich beispielsweise zur Zugangskontrolle, als Scheckkarte, elektronische Fahrkarte, Telefonkarte, Parkhauskarte, "elektronische Brieftasche" oder für Pay-TV.

Auf die in dieser Anmeldung zitierten Literaturstellen wird ausdrücklich Bezug genommen; sie sind durch Zitat Bestandteil der Beschreibung.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert, ohne sie dadurch beschränken zu wollen.

10

15

20

25

#### Beispiele

#### Beispiel 1:

Synthese von 2-{4-[2,2-Difluor-2-(1,1,2,2-tetrafluor-2-nonafluorbutyloxy-ethoxy)-ethoxy}-phenyl}-5-octyloxypyrimidin

$$C_8H_{17}O$$
 — OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

Eine Suspension von Natriumhydrid in trockenem Dimethylformamid wird vorgelegt und bei 0°C eine Lösung von 2-{4-[2,2-Difluor-2-(1,1,2,2-tetrafluor-2-nonafluorbutyloxy-ethoxy)-ethoxy]-phenyl}-pyrimidin-5-ol (erhalten durch Williamson-Veretherung von 5-Benzyloxy-2-(4-hydroxyphenyl)-pyrimidin mit Toluol-4-sulfonsäure-2,2-difluor-2-(1,1,2,2-tetrafluor-2-nonafluorbutyloxy-ethoxy)-ethylester und anschließender Hydrierung) im gleichen Lösemittel zugetropft. Man rührt bei Raumtemperatur, bis die Gasentwicklung beendet ist und tropft anschließend die äquivalente Menge 1-Bromoctan zu. Es wird 4-6 h auf ca. 60°C erwärmt. Nach dem Abkühlen gibt man die Reaktionsmischung auf Eiswasser und extrahiert mehrmals mit Dichlormethan. Die vereinigten org. Extrakte werden mit ges.

wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel und durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt. Phasenübergänge (in °C): X 45  $S_c$  81  $S_A$  94 I.

## 5 Beispiel 2: Mischungsbeispiel

Komponente	Gewichtsanteil
$C_8H_{17}$ OCH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	0,41
$C_8H_{17}$ $\longrightarrow$ $OCH_2(CF_2)_3O(CF_2)_4OC_4F_9$	1,25
$C_8H_{17}$ $\longrightarrow$ $OCH_2CF_2O(CF_2)_2O(CF_2)_2OCF_3$	0,41
$C_8H_{17}$ OCH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	4,5
$C_{10}H_{21}$ $\sim$	0,41
$C_{10}H_{21}$ $\longrightarrow$ $OCH_2CF_2O(CF_2)_2OC_6F_{13}$	0,41
$C_{10}H_{21}$ $\sim$	4,91

Komponente	Gewichtsanteil [%]
$C_8H_{17}O - OCH_2CF_2O(CF_2)_2OC_4F_9$	13,5
$C_8H_{17}O$ $\longrightarrow$	5,8
$C_8H_{17}O$ $\longrightarrow$	9,2
$C_9H_{19}O$ $\longrightarrow$ $OCH_2CF_2O(CF_2)_2OC_4F_9$	13,5
$C_{10}H_{21}O - N - OCH_2CF_2O(CF_2)_2OC_4F_9$	4,5
$C_{10}H_{21}O - \bigcirc N - \bigcirc CH_2CF_2O(CF_2)_2OC_6F_{13}$	13,5
$C_{10}H_{21}O - OCH_2(CF_2)_3O(CF_2)_4OC_4F_9$	8,9
$C_{12}H_{25}O -                                   $	4,5
$C_{10}H_{21}O$ $O$ $O$ $O$ $O$ $O$ $O$ $O$ $O$ $O$	4,4

Komponente	Gewichtsanteil [%]
$C_8H_{17}$ $O$ $C_1$ $C_1$	6,6
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> — O Cl	3,3

Beispiel 3: Display und Chipkarte

10

15

Eine flexible Kunststoffolie (erhältlich z.B. von der Firma Sumitomo Bakelite, Produktbezeichnung FST 5352, Dicke 100  $\mu$ m, 200  $\Omega$  / Indium-Zinnoxid-beschichtet) wird in einem fotolithographischen Prozeß strukturiert, so daß ein Elektrodenmuster erhalten wird. Die transparenten Leiterbahnen dieser Elektrodenstruktur werden zur elektrischen Ansteuerung des Displays verwendet.

Die Substrate werden mit einer Orientierungsschicht beschichtet und diese mit einer Walze gerieben. Zwei derartig strukturierte Folien, die die Ober- und Unterseite des Displays - also die Trägerplatten - bilden, werden mit Hilfe eines Kleberahmens zusammengefügt und mit der Mischung aus Beispiel 2 unter Zusatz einer Konzentration von 0,5 Gew% Abstandhalter-Kugeln vom Durchmesser 2 µm gefüllt. Der Kleber wird durch vorsichtiges Erhitzen gehärtet, die Zelle versiegelt, die Flüssigkristallmischung durch langsames Abkühlen auf Betriebstemperatur orientiert und zwischen einem Paar Polarisationsfolien in eine "Smartcard" eingebaut. Die nach außen geführten Kontakte der Elektroden der Schaltzelle werden mit den entsprechenden Kontakten oder Flachspulen der "Smartcard" verbunden. Bei Anlegen einer Spannung von 10 V läßt sich diese Zelle bei 25 °C betreiben.

Patentansprüche:

- 1. Chipkarte, enthaltend ein ferroelektrisches Flüssigkristalldisplay mit einem ferroelektrischen Flüssigkristall, wobei der Flüssigkristall eine oder mehrere mesogene Verbindungen enthält und wobei diese mesogenen Verbindungen eine Kernstruktur aus zwei oder mehr Ringverbindungen und eine oder zwei Seitenketten enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine mesogene Verbindung mindestens eine teil- oder perfluorierte Seitenkette aufweist.
- Chipkarte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Smartcard handelt.
  - 3. Chipkarte nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gegennzeichnet, daß der Flüssigkristall eine oder mehrere mesogene Verbindungen mit teil- oder perfluorierten Seitenketten der Formel (I) enthält,

$$R(-A^{1}-M^{1})_{a}(-A^{2}-M^{2})_{b}(-A^{3}-M^{3})_{c}-A^{4}-B-R_{r}$$
 (I)

in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

20

25

30

15

5

R ist

- a) Wasserstoff, -F, -Cl, -CF<sub>3</sub>, -OCF<sub>3</sub> oder -CN,
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei
  - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder
    -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder
  - b2) eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-,
     Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder

- b3) ein oder mehrere H-Atome durch F, CN und/oder CI ersetzt sein können und/oder
- b4) die terminale CH<sub>3</sub>-Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:

5 c) B-R<sub>r</sub>

10

15

20

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> sind gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei
  - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>Gruppen durch -O- ersetzt sein können und/oder
  - b2) eine oder zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -CH=CH- ersetzt sein können,
- c) R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> zusammen auch -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton-oder Valerolacton-System gebunden sind;

R, ist

ein geradkettiger oder verzweigter teil- oder perfluorierter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei

- a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>- oder CF<sub>2</sub>- Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder
- eine oder mehrere CH₂- oder CF₂-Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-,
   Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3 Cyclopentylen ersetzt sein k\u00f6nnen;

B ist

5

10

20

25

30

m, n sind gleich oder verschieden unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 15, k ist eine ganze Zahl von 0 bis 4 und l ist eine ganze Zahl von 1 bis 6, mit der Maßgabe, daß m+n ≤ 15 ist;

M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>, M<sup>3</sup> sind gleich oder verschieden

A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup> sind gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OCH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub> und/oder CN ersetzt sein können, 1,3-Phenylen, wobei eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch

10

15

F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH<sub>3</sub> und/oder F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-Dithian-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Naphthalin-2,6-diyl, Naphtalin-1,4-diyl oder Naphtalin-1,5-diyl, wobei jeweils ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Phenanthren-2,7-diyl oder 9,10-Dihydrophenanthren-2,7-diyl, wobei jeweils ein, zwei oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Indan-2,5-diyl, Indan-1-on-2,5-diyl, Benzothiazol-2,6-diyl, Benzothiazol-2,5-diyl, Benzoxazol-2,6-diyl, Benzoxazol-2,5-diyl, Benzofuran-2,5-diyl, Benzofuran-2,6-diyl, 2,3-Dihydrobenzofuran-2,5-diyl, Piperazin-1,4diyl, Piperazin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxaborinan-2.5-diyl:

- a, b, c sind null oder eins,
  mit der Maßgabe, daß die Verbindung der Formel (I) nicht mehr als vier fünf- oder
  mehrgliedrige Ringsysteme enthalten darf.
- 4. Chipkarte nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die
  Verbindung(en) der Formel (I) aus der Gruppe der folgenden Verbindungen (I-1) bis
  (I-64) ausgewählt wird/werden:

$$R \longrightarrow OCH_2R_f$$
 (I-1)

$$R_rOC-O$$
 $R_rOC-O$ 
 $R_rOC-O$ 
 $R_rOC-O$ 
 $R_rOC-O$ 
 $R_rOC-O$ 

$$R \longrightarrow OCH_2R_f \qquad (I-5)$$

$$R_1H_2CO$$
  $R$   $R$   $R$   $R$ 

$$R \longrightarrow 0$$
-CO- $R_f$  (I-7)

$$R_{r}$$
-OC-O- $R$  (I-8)

$$R - \bigcirc O -$$

$$R_1H_2CO$$
  $\longrightarrow$   $R$  (I-10)

$$R \xrightarrow{O} O \xrightarrow{O-CO-R_f} (I-11)$$

$$R \longrightarrow O \longrightarrow OCH_2R_f$$
 (I-13)

$$R_{i}H_{2}CO - \bigvee_{N=-}^{O} - \bigvee_{N=-}^{O} - \bigcap_{R}$$
 (I-14)

$$R \longrightarrow O \longrightarrow O-CO-R_f$$
 (I-15)

$$R_{r} = 0$$
 (I-16)

$$R \xrightarrow{X} O \longrightarrow OCH_2R_f$$
 (I-17)

$$R_1H_2CO$$

(I-18)

$$R \longrightarrow O \longrightarrow OCH_2R_f$$
 (I-19)

$$R_1H_2CO$$
 $R_2H_2CO$ 
 $R_1H_2CO$ 
 $R_2H_2CO$ 
 $R_2H_2CO$ 
 $R_2H_2CO$ 

$$R \longrightarrow \begin{array}{c} X \\ O \\ O \longrightarrow \\ O - CO - R_f \end{array}$$
 (I-21)

$$R_{r}$$
OC-O- $R$  (I-22)

$$R_{r}$$
OC-O $\longrightarrow$ R (1-24)

$$R \xrightarrow{O \quad X} O CH_2R_f$$
 (I-25)

$$R_1H_2CO$$
  $X$  (I-26)

$$R \xrightarrow{O} X \qquad (I-27)$$

$$R_1H_2CO$$
  $X$  (I-28)

$$R \xrightarrow{O \quad X} O \xrightarrow{CO-R_f} (I-29)$$

$$R \longrightarrow O X$$
 (I-31)

$$R_{r}$$
OC-O $\xrightarrow{Q}$  $X$  (I-32)

$$R \xrightarrow{O} COOR_f$$
 (I-34)

$$R \xrightarrow{O} X$$

$$COOR_f$$
(I-35)

$$R \xrightarrow{O} X \qquad (I-36)$$

$$R \longrightarrow O \longrightarrow COOR_f$$
 (I-37)

$$R \longrightarrow COOR_f$$
 (I-38)

$$R \xrightarrow{X} O \longrightarrow COOR_f$$
 (I-39)

$$R \xrightarrow{O} COOR_{f}$$
 (I-40)

$$R_r \circ C \circ O \longrightarrow R$$
 (I-44)

$$R \xrightarrow{X} O O \longrightarrow OCH_2R_f$$
 (I-47)

$$R \xrightarrow{X} O O \xrightarrow{O-CO-R_f} (I-48)$$

$$R \xrightarrow{X} O O \longrightarrow O CH_2R_f$$
 (I-50)

$$R \xrightarrow{O} O \longrightarrow O CH_2R_f$$
 (I-51)

$$R \xrightarrow{O} O \xrightarrow{O} O \xrightarrow{O} O CH_2R_f$$
 (I-53)

$$R^{\text{III}} \longrightarrow OCH_2R_f \qquad (I-56)$$

$$R^{\text{III}}$$
 O OCH<sub>2</sub>R<sub>f</sub> (I-57)

$$R \xrightarrow{O} O \xrightarrow{O} OCH_2R_f$$
 (I-61)

$$R \longrightarrow O \longrightarrow OCH_2R_f$$
 (I-62)

$$R \longrightarrow O$$
  $OCH_2R_f$  (I-64)

WO 99/05237 PCT/EP98/04546

54

wobei X gleich F, Cl oder CN ist und R, R, die für die Formel (I) in Anspruch 3 angegebenen Bedeutungen haben.

5. Chipkarte nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Flüssigkristall mindestens 5 Gew.-% an einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) enthält.

5

10

15

20

25

- 6. Chipkarte nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Flüssigkristall 4 bis 20 Verbindungen der Formel (I) enthält.
- 7. Chipkarte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrodenabstand des ferroelektrischen Flüssigkristalldisplays mindestens 1,5 µm beträgt.
- 8. Verfahren zur Herstellung einer Chipkarte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 bei dem man ein ferroelektrisches Flüssigkristalldisplay mit einem ferroelektrischen Flüssigkristall in oder auf eine Kunststoffkarte einbetten bzw. aufbringt, wobei die Kunststoffkarte mit einem integrierten Schaltkreis, welcher Informationen elektronisch speichern und/oder bearbeiten kann, und Mitteln zur Informationsübertragung zwischen der Karte und einem elektronischen Leseund/der Schreibsystem versehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Flüssigkristall eine oder mehrere mesogene Verbindungen enthält und wobei diese mesogenen Verbindungen eine Kernstruktur aus zwei oder mehr Ringverbindungen und eine oder zwei Seitenketten enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine mesogene Verbindung mindestens eine teil- oder perfluorierte Seitenkette aufweist.
- 9. Verwendung eines ferroelektrischen Flüssigkristalldisplays, enthaltend einen ferroelektrischen Flüssigkristall, wobei der Flüssigkristall eine oder mehrere mesogene Verbindungen enthält und wobei diese mesogenen Verbindungen eine

WO 99/05237 PCT/EP98/04546

55

Kernstruktur aus zwei oder mehr Ringverbindungen und eine oder zwei Seitenketten enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine mesogene Verbindung mindestens eine teil- oder perfluorierte Seitenkette aufweist, zur Herstellung von Chipkarten mit einer permanent ablesbaren Anzeige.

Inte	9	pplication No
PCT	/EP	98/04546

4 01 400			
IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C09K19/02 C09K19/46 G06K19/0	077	
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	ntion and IDC	
	SEARCHED	auon anu iro	<del></del>
	ocumentation searched (classification system followed by classification	on symbols)	
IPC 6	C09K G06K		
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documente are included in the fields se	nashari
Electronic d	lata base consulted during the international search (name of data base	se and, where practical, search terms used)	
	*		
0.000			
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rela	evant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 291 259 A (SEMICONDUCTOR ENE 17 November 1988 see the whole document	RGY LAB)	1
A	EP 0 694 599 A (CANON KK) 31 Janu see page 3, line 23 - page 4, lin see page 5, line 47 - page 18, li	ie 5	1,3,4
	see examples		•
,			
	·		
Funt	ner documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed in	n annex.
* Special car	tegones of cited documents :	"T" later document published after the inter	national filing date
"A" docume	ent defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with t cited to understand the principle or the	he application but
"E" earlier o	focument but published on or after the international	invention "X" document of particular relevance; the cl.	, <u></u>
"L" docume	ate nt which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the doc	pe considered to
Which :	IS CITED to establish the nublication date of another	"Y" document of particular relevance; the ci	aimed invention
	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an inv document is combined with one or more	e other such docu-
"P" docume	ent published prior to the international filing date but	ments, such combination being obviou in the art.	s to a person skilled
later th	an the priority date claimed	"&" document member of the same patent f	
Daw Of the f	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	rch report
	7 November 1998	04/12/1998	
Name and n	nating address of the ISA  Furgness Patent Office, P.R. 5818 Patentings 2	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		•
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Puetz, C	i

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

formation on patent family members

Inte Application No
PCT/EP 98/04546

Patent document cited in search report	1 2000		Patent family member(s)	Publication date	
EP 0291259	Α	17-11-1988	JP	63278894 A	16-11-1988
			JP	63278895 A	16-11-1988
			JP	63280694 A	17-11-1988
			CN	1030663 A	.B 25-01-1989
			DE	3852907 D	16-03-1995
			ÐE	3852907 T	24-05-1995
			KR	9700278 B	08-01-1997
			US	4954985 A	04-09-1990
EP 0694599	Α	31-01-1996	JP	8092560 A	09-04-1996
			US	5641427 A	24-06-1997

A KLACCI	EITERING OCC ANNEL CHICOCOCOCACO		
ÎPK 6	Fizierung des anmeldungsgegenstandes C09K19/02 C09K19/46 G06K19/0	77	:
		·	
Nach der In	ternationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	silikation und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo	le )	
IPK 6	C09K G06K		
Recherchie	ne aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während de	er internationalen Recherche konsuttierte elektronische Datenbenk (N.	ame der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
:		•	
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	<i>i</i>	
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
		······································	
Α	EP 0 291 259 A (SEMICONDUCTOR ENE	RGY LAB)	1
	17. November 1988 siehe das ganze Dokument		
Α.	EP 0 694 599 A (CANON KK) 31. Jan siehe Seite 3, Zeile 23 – Seite 4		1,3,4
	siehe Seite 5, Zeile 47 - Seite 1	8 7eile	
	20	o, zerre	
	siehe Beispiele		
	·		
Weit entn	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamille	
1	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach den oder dem Prioritätsdatum veröffentlich	t worden ist und mit der
abern	richt als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeldung nicht kotildiert, sondern nu Erfindung zugrundeliegenden Prinzips	
Anmei	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Idedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bede	utung; die beanspruchte Erfindung
a chair	ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	kann allein aufgrund dieser Veröffentli erfinderischer Tätigkeit beruhend betr	nahitai waadan
soli od	ser im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt)	Kann nicht als auf eningenscher Fatig	keit derunend detracmet
"O" Veröffe	intlichung, die eich auf eine mündliche Offenbarung,	werden, wenn die Veröffentlichung mi Veröffentlichungen dieser Kategorie in	Nerbindung gebracht wird und
"P" Veröffe	Jenutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ndlichung, die vor dem internationalen Ammeldedatum, aber nach Jeanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	diese Verbindung für einen Fachmann "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselber	
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	echerchenberichts
2	7. November 1998	04/12/1998	
Name und I	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL - 2280 HV Rijswijk		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Puetz, C	

## INTERNATIONALER ECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veroffentlichungen, die Stelben Patentiamilie gehören

Inter Aktenzeichen
PCT/EP 98/04546

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		litglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0291259	A	17-11-1988	JP JP CN DE DE KR US	63278894 A 63278895 A 63280694 A 1030663 A, 3852907 D 3852907 T 9700278 B 4954985 A	16-11-1988 16-11-1988 17-11-1988 8 25-01-1989 16-03-1995 24-05-1995 08-01-1997 04-09-1990
EP 0694599	A	31-01-1996	JP US	8092560 A 5641427 A	09-04-1996 24-06-1997

This Page Blank (uspto)